# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

07-271063

(43)Date of publication of application: 20.10.1995

(51)Int.CI.

G03G

G03G 5/05

5/06 G03G

(21)Application number: 06-083610

(71)Applicant: FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing:

31.03.1994

(72)Inventor: ASHITANI SEIJI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrophotographic photoreceptor with a surface excellent in durability.

CONSTITUTION: This electrophotographic photoreceptor has a photosensitive layer consisting of an electric charge generating layer and an electric charge transferring layer on the electric conductive substrate and a layer forming the surface is the electric charge transferring layer contg. polycarbonate resin having repeating structural units represented by formula I, a mixture of at least two kinds of triphenyl, amine compds, represented by formula II as an electric charge transferring material and ≥3wt.% antioxidant. In the formula I, each of R1 and R2 is H, aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon, etc., and each of R3-R10 is H, halogen, aliphatic hydrocarbon, arom. hydrocarbon, etc. In the formula II, each of R11-R13 is H, halogen, alkoxy, etc., or an atomic group required to form a condensed polycyclic group by combination with a benzene ring and each of (k), (m) and (n) is 1-5.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

庁内整理番号

(11)特許出題公園番号

## 特開平7-271063

(43)公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.CL\*

設別記号

ΡI

技術表示篋所

G03G 5/05

101

104 B

5/06

312

### 審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全 24 頁)

(21) 出度器号

特萬平6-83610

(22)出題日

平成6年(1994) 3月31日

(71) 出質人 000005496

宮士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72) 竞明者 芦谷 試次

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ

ックス株式会社内

(74)代理人 弁理士 波部 期

### (54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 耐久性の優れた表面を有する電子写真感光体を提供する。

【構成】 導電性基体上に電荷発生層と電荷輸送層よりなる感光層を有する電子写真感光体であって、表面を形成する層が電荷輸送層であって、式(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、式(I)で示されるトリフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3重量%以上を含有する。

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はH、脂肪族炭化水素基、芳香族炭 化水素基など、R<sup>3</sup> ~R<sup>10</sup> はH、ハロゲン、脂肪族炭化 水素基、芳香族炭化水素基など。)

$$(R^{11})_{\underline{i}} \qquad (I1)$$

(式中、 $R^{11} \sim R^{13}$  はH、ハロゲン、アルコキシ基など、またはベンゼン環と合体して縮合多環基を形成するに必要な原子団、k、mおよUn は  $1 \sim 5$ )

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に電荷発生層および電荷輸送層よりなる感光層を有する電子写真感光体において、感光層表面を形成する層が電荷輸送層であって、下記一般式(II)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、下記一般式(II)で示されるトリフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3~20重量%を含有することを特徴とする電子写真感光体。

(式中、 $R^1$  および $R^2$  は、それぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂肪環式炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または $R^1$  と $R^2$  が結合して置換されていてもよい炭素環または複素環を形成する原子団を表し、 $R^3$  ~ $R^{10}$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基を表し、ただし、 $R^3$  ~ $R^{10}$  のすべてが水菜原子を表す場合、 $R^1$ および $R^2$  は同時にメチル基を表すことはない。)

【化2】

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および $R^{13}$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換もしくは未置換の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアリール基を表すか、またはベンゼン環と合体して縮合多環基を形成するのに必要な原子団を表し、k、m およびn は、それぞれ $1\sim5$  の整数を表す。)

【請求項2】 上記ポリカーボネート樹脂が粘度平均分子量で3万以上であることを特徴とする請求項1 記載の電子写真感光体。

【請求項3】 酸化防止剤がヒンダードフェノール構造 単位を分子内に有する化合物であることを特徴とする請 求項1 記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は電子写真感光体、特に耐 久性の優れた衰面を有する電子写真感光体に関する。

#### [0002]

【従来の技術】電子写真感光体に要求される基本的な特性としては、1)暗所に於いてコロナ放電等により適当な電位に帯電されること、2)暗所における帯電保持率がよいこと、3)光の照射により速やかに電荷を放電すること、4)光の照射後の残留電位が少ないこと等があげられる。一般的に有機系化合物は無機系化合物に比べ軽量で成膜性および可撓性に優れ、製造コストも低く、さらに毒性も弱い等の利点を有していることから、上記のような要求を満たす光導電性材料として、これまで有機化合物を用いた有機系の電子写真感光体が数多く提案され実用化されている。

【0003】これまで、有機系の電子写真感光体につい ては、可視光に対する感度、電荷保持力、表面強度等の 点を改善する目的で、感光層を電荷発生層と電荷輸送層 に機能分離させた積層構造体が提案されており、そのた めの材料についても、種々のものが提案され開発されて いる。例えば、電荷輸送材料としては、特開昭52-7 2231号公報にピラゾリン化合物、米国特許8424 31号明細書および特開昭55-52063号公報のヒ ドラゾン化合物、特開昭57-195254号公報およ び特開昭54-58445号公報のトリフェニルアミン 化合物、特開昭54-151955号公報および特開昭 58-198043号公報のスチルベン化合物、特開平 1-280763号公報および特開平4-320269 号公報等が開示されている。また、結着樹脂としては、 ポリカーボネート樹脂が種々の点で優れており、例え ば、特開平1-118137号公報には、特定のポリカ ーポネートとヒンダードフェノール系化合物を含む感光 30 層を有する電子写真感光体が記載され、特開平2-57 300号公報には、特定のポリカーボネートとトリアリ ールアミンを含む電荷輸送層を有する電子写真感光体が 記載されている。

【0004】一方、電子写真感光体には当然のことであ るが適用される電子写真プロセスに応じた所定の感度、 電気特性、さらには光学特性を備えていることが要求さ れる。特に繰り返し使用可能な感光体にあってはその感 光体の表面層にはコロナ帯電、トナー現像、紙への転 写、クリーニング処理等の電気的または機械的外力が直 接加えられるため、それらに対する耐久性が要求され る。また電子写真感光体を感光ドラムとして繰り返し使 用すると、クリーニング処理等で常に機械的外力が感光 ドラム表面に直接加えられるため、トナーが感光体ドラ ム表面に融着し、感光ドラム表面を汚染するといった欠 点があり、複写機、プリンターにおいて、画像品質が低 下するという問題がある。また、電子写真感光体を繰り 返し使用する際に、表面層の摩耗量が多いと電気特性の 安定性を欠き、さらには画質が劣化してくるという不具 合も発生してくる。ところが、従来提案されている低分 子の有機化合物を電荷輸送材料に用いた電子写真感光体

は、感度、特性が必ずしも十分でなく、また繰り返し帯電および露光を行った際には明部電位と暗部電位の変動が大きく、また、感光層衰面の機械的特性、特に耐摩耗性の点で十分でなく、未だ改善すべき点があった。さらにまた、最近、電子写真装置の帯電方法として一般的なコロナ帯電に代わって直接帯電を行うものが実用化されてきている。この方法は装置の簡略化やコロナ放電で生成するオゾンの軽減等に寄与するが、一方で電子写真感光体に直接接触する部材が増えたことにより、上記のようなよ情からも、トナー融着を起こしにくい電子写真感光体の開発が望まれている。

## [0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の電子 写真感光体が有している上記のような問題点を解決する ことを目的とするものである。すなわち、本発明の目的 は、表面を形成する層が、下記(1)~(5)の要求を 満足する電子写真感光体を提供することにある。

- (1) 表面層の模械的特性、特に耐摩耗性に優れている。
- (2) 電気特性、特に繰り返し使用時での残留電位の上昇を抑えることができ、コントラスト電位の変動に優れ、安定性が改善されている。
- (3) 画像ぼけ、画像ぬけがなく、高画質/高解像性に 優れ、特ににオゾンや高温高温での劣化に対して改善さ れている。
- (4) クリーナー、特にプレードクリーナーによるクリーニング不良が無く、画像品質低下を防止できる。
- (5)電子写真感光体表面層や直接接触帯電部材表面に トナー融着を起こしにくい。

## [0006]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、導電性 基体上に感光層を有する電子写真感光体において、少な くとも表面を形成する層が、下記一般式(1)で示され る繰り返し構造単位を有するポリカーボネート樹脂、下 記一般式(II)で示されるトリフェニルアミン化合物か ら選択された少なくとも2種のトリフェニルアミン化合 物の混合物よりなる電荷輸送材料、および酸化防止剤3 ~20重量%を含有することを特徴とする。

[0007]

[化3]

(式中、 $R^1$  および $R^2$  は、それぞれ水素原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい芳香族炭化水素基、または $R^1$  と $R^2$  が結合して置換されていてもよい炭素環または複素環を形成する原子団を表し、 $R^3$  ~ $R^{10}$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、置換されていてもよい脂肪族炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基、置換されていてもよい脂環式炭化水素基を表し、ただし、 $R^3$  ~ $R^{10}$  のすべてが水素原子を表す場合、 $R^1$ および $R^2$  は同時にメチル基を表すことはない。)

[(比4] (R<sup>11</sup>)<sub>1</sub> (R<sup>11</sup>)<sub>1</sub> (II)

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  および $R^{13}$  は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換もしくは未置換の飽和または不飽和脂肪族炭化水素基、置換もしくは未置換のアリール基を表すか、またはベンゼン環と合体して縮合多環基を形成するに必要な原子団を表し、k、mおよびnは、それぞれ $1\sim5$ の整数を表す。)

【0009】本発明の電子写真感光体において、導電性 基体上には感光層が設けられるが、感光層は、電荷発生 層と電荷輸送層よりなり、そしてその表面側に電荷輸送 層が設けられた層構成を有している。電荷輸送層には、 上記一般式(I)で示される繰り返し構造単位を有する ポリカーボネート樹脂、上記一般式(II)で示されるト リフェニルアミン化合物から選択された少なくとも2種 のトリフェニルアミン化合物の混合物よりなる電荷輸送 材料、および酸化防止剤3~20重量%が含有されてい

【0010】本発明において使用される上記一般式

(I)で示される繰り返し構造単位を有するポリカーボネート機能の具体例を示すと、次の繰り返し構造単位を 40 有するものをあげることができる。

[{£5]

į

[0011]

[(16]

[0012]

[{£7]

【0014】本発明において、ポリカーボネート松脂 は、上記録り返し構造単位の単独重合体でもよく、また 複数の繰り返し構造単位よりなる共真合体でもよい。ポ リカーポネートの分子量としては、粘度平均分子量で3 0.000以上、特に50.000以上であることが好 so とができる。

ましい。

【0015】また、本発明において使用される上記一般 式(II)で示されるトリフェニルアミン化合物の具体例 としては、次の表1および表2に記載のものをあげるこ

12

[0016]

			【表 1			
	B <sub>II</sub>	Ŀ	RII	-	RII	2
1	В .	1	H	1-	E	T-
2	4-CH,	1	4 - CH,	1	4-CH,	1
8	4-CH,	1	E	1	4-CH,	1
4	4-CH,	1	2-CE,	1	4-CH,	11
5	4-C, E	1	4-C, H,	1	4-C, H,	1
6	4-C. H.	1	В	T-	4-CH,	1
7	E	1	E	T-	3-CH,	1
8	4-0CH,	1	2-CH,	ì	4-0CH,	1
Ð	4-C, Hs	1	4-CH,	1	4-CE,	1
10	4-C, H,	1	Ħ	-	E	[-]
11	4-C, E,	1	8-CH, 4-CH,	2	1-CE, 4-CH,	2
12	4-C, E,	1	3-CK, . 4-CE,	2	4-CH,	1
18	4-CH,	1	8-CH, . 4-CH,	2	8-CH, 4-CH,	2
14	4-CH,	1	4-CE,	1	4-E, R,	1
15	S-CE, . 4-CE,	2	3-CH,4-CH,	2	8-CH, . 4-CH,	2
16	4-CE,	1	4-CH,	1	4-CH, C (CH, ) H	1
17	4-CE;	1	4-CH, .	1	2-CH, 4-CH,	2
18	4-CR,	1	4-CH,	1	8-CH, 4-CH,	2
19	-⊙-ch; (40mm)	1	H	1	B	1
2 D	-(0-CH, (40KE)	1	4-CH3	1	4-CH3	1

[0017]

【表2】

	(R <sup>11</sup> )	·	CR <sup>11</sup> ).		
			x		
	R <sup>11</sup>	k	R11	170	x
21	4-CH <sub>5</sub>	1	4-CH3	1	660
22	4-CH3	1	4-ĆH	1	<b>©</b>
23	3-CH, 4-CH,	2	8-СН, 4-СН,	2	<u>@</u>
24	Ħ	-	H .	-	-@-@ H' & & & LH'
25	4-CH,	1	4-CH <sub>1</sub>	1	E' C CE'
26	н	-	Ħ	-	
27	4-CH <sub>3</sub> .	1	4-CE;	1	
28	3-CH <sub>3</sub> . 4-CH <sub>3</sub>	2	3-CH <sub>1</sub> . 4-CH <sub>3</sub>	2	H' C CH
2 9	Ħ	1	Ħ	1	B'c'c'H'
30	4-CH	1	4-CE,	1	H' C' C' H'

【0018】本発明においては、これらのトリフェニル アミン化合物は、2種以上を混合して使用する必要があ る。トリフェニルアミン化合物を2種類以上混合するこ とにより、結着樹脂に対するトリフェニルアミン化合物 の相溶性を改善して、膜からの析出を防止したり、トリ フェニルアミン化合物の混合組成比率を増すことができ るなどの利点が生じる。また、これら分子相溶性の改善 から機械的強度の増加も期待できる。2種以上のトリフ ェニルアミン化合物の混合比には特に制約はなく、例え ば2種類のものを混合する場合には1:9ないし9: 1、好ましくは3:7ないし7:3の範囲が好ましい。 この場合、混合するトリフェニルアミン化合物間でイオ 40 ン化ポテンシャルが大きく異ならないように組み合わせ

て使用する方が好ましい。これらのトリフェニルアミン 30 化合物は、結着樹脂に100部に対して合計40~20 0部の範囲で含有させればよい。

> 【0019】一方、酸化防止剤としては、ヒンダードフ ェノール構造単位を分子内に有する化合物が好ましく使 用される。「ヒンダードフェノール構造単位」とは、フ ェノール性水酸基のオルト位に分岐状アルキル基等の原 子団が存在することで特徴づけられるフェノール系構造 単位である。ヒンダードフェノール構造単位を分子内に 有する化合物としては、例えば下記一般式(IIIa)~(II Ie) で示され化合物があげられる。

[0020] 【化9】

(式中、R14 は分岐状アルキル基、R15、R16 およびR 17 は水泵原子またはヒドロキシ甚、アルキル基、アリー ル基を表し、R14 およびR15 は相互に連結して膜を形成 50 す。)

してもよい。R18 は水素原子、アルキル基またはアルキ リデン基を表し、Y<sup>1</sup> は水素原子または有機残基を表

(IIIe)

【0021】上記一般式中、前記R<sup>14</sup>は t ーまたは s c c - C3 ~ C40アルキル基が好ましい。またR<sup>15</sup>、R<sup>15</sup> およびR<sup>17</sup>のアルキル基としては、C1 ~ C40アルキル 基が好ましく、アリール基としてはフェニル、ナフチル、ビリジル基等が挙げれる。またR<sup>14</sup>とR<sup>15</sup>が環となる場合にはクロマン環が好ましい。R<sup>18</sup>の表すアルキル基、アルキリデン基としては、炭素数 1 ~ 40のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数 1 ~ 40のものが好ましく、特に好ましいのは、炭素数 1 ~ 18のものである。Y<sup>1</sup>としては有機残基が好ましく、有機残基は、ヒンダードアミン構造単位またはヒンダードフェノール 10 構造単位であってもよく、また複数のヒンダードフェノール構造単位が存在する有機構造単位であってもよい。【0022】

(式中、 $R^{19}$  は水菜原子またはアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表し、 $R^{20}$  および $R^{24}$  はそれぞれ分岐状アルキル基を表し、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$  および $R^{27}$  はそれぞれ水素原子または置換基を表し、Wは連絡基を表し、Pおよび $R^{27}$  はそれぞれ  $R^{27}$  または正の整数であり、 $R^{27}$  となってある。)

【0023】上記一般式中、 $R^{19}$ の表すアルキル基としては、 $C1 \sim C40$ アルキキル基であって置換基を有してもよく、置換基としてはアリール、アルコキシ、酸、アミド、ハロゲン等があげられる。またアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等があげられる。また  $R^{20}$  および  $R^{21}$  の表す分岐状アルキル基としては炭素数  $1\sim40$  個のもの、例えば t-プチル、s e c-プチル、s e c-プラテル、s e c- e

[化11] OH R<sup>25</sup>

16

(式中、R<sup>28</sup>、R<sup>29</sup> およびR<sup>30</sup> は、それぞれC1 ~C4 アルキル基を表し、R31 およびR32 はそれぞれアルキル 基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基また は複素環基を表し、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>、R<sup>35</sup> およびR<sup>36</sup> は、そ れぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニ ル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、 アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、 アシル基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アルコ キシカルボニル基またはスルホンアミド基を表し、 R37、R38 およびR39 は、それぞれC1 ~C18アルキル 基を表し、RΦはC1~C10アルキル基を表す。) 【0025】上記一般式 (IIIc) 中、R<sup>28</sup> 、R<sup>28</sup> および R®は、直鎖でも分岐していてもよく、具体的にはメチ ル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、n-ブ チル基、secーブチル基、1ーブチル基等が挙げら れ、特にtーブチル基が好ましい。さらに、一般式(III e)において、R37、R38 およびR39 のアルキル基は直鎖 でも分岐でもよく、例えばメチル基、エチル基、プロピ ル基、1ープチル基、1ープチル基、ペンチル基、オク チル基、ドデシル基等を挙げることができる。また、R 40 のアルキル基は直鎖でも分岐でもよく、例えばメチル 基、エチル基、プロピル基、プチル基、t-ブチル基、 secーペンチル基、ヘキシル基、ノニル基等を挙げる ことができる。一般式 (IIIc) ~(IIIe)で示される化合 物の具体例を表3~表10に示す。

[0026]

∞ 【表3】

	R <sup>21</sup> QH R <sup>21</sup>							
化合物	RII	R11	R <sup>I5</sup>					
111- 1	t-C, H,	t-C, H,	C, H,					
111- 2	t-C, H,	t-C <sub>(B)</sub>	t-C, H					
111- 1	t-C, E,	t-C, H	sec-C, H,					
10-4	t-C, E,	t-C, H,	CH3					
111- 5	t-C, H,	t-C, H,	С, Н,					
11t- B	t-C, H,	сн,	CH,					
111- 7	t-C, H,	CH,	t-C, H,					
111- 1	t-C, H,	сн	C, H,					
111- B	t-C, H,	CH3	sec-C, H,					
111-18	t-C, H,	CH,	C, H,					
111-11	t-C, E,	С, Н,	C H					
111-12	t-C, H	C, H	t-C, H					
111-12	t-C, H,	С, Н,	вес-С H					
111-14	t-C, H,	C, H,	CH,					
E11-15	t-C, H,	C, H,	C, H,					
111-16	C'H'	С, Н,	sec-C <sub>4</sub> H					
111-17	C'H'	Ċ, H,	t-C, H					
111-18	I-CAH	i-C, H,	CH					
111-19	sec-C, H,	ecc-C, B	C, H,					
111-28	mec-C, H	sec-C <sub>1</sub> B	sec-C <sub>4</sub> B,					

[0027]

【表4】

19														20
R 16 R 11	R <sup>11</sup> ~R <sup>11</sup> (但し、末記入はH)	R 1: C12 H 13 (1et) R 11: CH 1	R11; C, H1, (i) R11; CH,	RH; C, H, (i) RH; CH,	RM: C12H11 (114) RM: CHR	R <sup>31</sup> ; C <sub>f</sub> H <sub>11</sub> (t) R <sup>14</sup> ; Ct1 <sub>f</sub>	RH: C18H11 (114) RH: CH1	R3 : C11 H17 (101) R3 : CH1	RH: C, HH(1) RH; CH,	RH: C, H, (i) RH: CH,	R1: C, H; (i) R1: CH;	п <sup>11</sup> : С <sub>( Н, (і)</sub> п <sup>11</sup> : сн,	R13: C, H17 (1) R16: CH3	R11: C12H16 (111) R11: CH1
R 81 O A 8 1 O	R <sup>31</sup> R <sup>12</sup>	C, H, C, H,	ChH11 C11H11	CyHii CyHii	C, H, C, H,	C, H,	C, H, C, H,	Ch Hii C Hir	Ch H <sub>II</sub> Cl H <sub>II</sub>	C <sub>k</sub> H <sub>1l</sub> C <sub>l</sub> H <sub>1l</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>11</sub> C <sub>1</sub> H <sub>11</sub>	CuHu CuHu		Cli <sup>H</sup> 13 Cli <sup>H</sup> 18
·	(Lette	111-31	D 111-111	111-33	0 12-111	111-85 C	S 84-111	111-21	D 87-111	111-29 C	D 08-111	11-11 C	111-31 C	111-33 C

[0028]

【表5】

111-36 C <sub>11</sub> H <sub>31</sub> C <sub>11</sub>	:	R…~R" (頃し、未記入はH)	い 未配入は出)
	C <sub>II</sub> H <sub>33</sub>	R. 33 : C, H, (144)	RM: CH,
	C <sub>II</sub> <sup>II</sup> 33	R <sup>33</sup> : с, н, (1)	R <sup>11</sup> : CH <sub>1</sub>
III-11 CigHy CL	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub>	R31 : C12H16 (111)	R <sup>16</sup> : CH <sub>1</sub>
C, H, C,	C, H <sub>II</sub>		R <sup>M</sup> : CH,
C <sub>11</sub> 11 <sub>11</sub> .   C <sub>11</sub>	C11 1125		R <sup>16</sup> : CH,
CltH11		нэ: ки нэ: ки	R CH,
CH, CH-CH, CH	сн, сн-си,	R33: C, H; (1)	R1 : C, H, (1)
C, Hn C,	C, Hir	R33 : C4 II, (I)	R1: C, H, (1)
111-42 Cg H17 Cg	c, H <sub>I</sub>	RH; CH1-NO	RH: CH1-NO
III-43 CIEH31 CIE	C <sub>16</sub> H <sub>31</sub>	R": CII,-NO	RH: CH1-NO
Ch <sup>H</sup> 11 C <sub>18</sub>	CIRTI	RM: CIR	R <sup>16</sup> : CH,
	CIBHI	R <sup>JU</sup> : C <sub>11</sub> H <sub>28</sub>	R H : C12 H 21
111-46 C12H15 C12	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub>	R3 : C18 Hy (100)	R.18 : C.16 Mgs (10.0.)
III-II C, H, C,	C, H,	R11: (CH2) 110CH1	RM: (CH, ),10CH,

[0029]

【表6】

-46	C, H, (1) C, H, (1) C, H, (1) (H) C, H,	(i) R <sup>13</sup> : C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> r R <sup>13</sup> : C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> (ivi)  R <sup>13</sup> : C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> R <sup>13</sup> : C <sub>16</sub> H <sub>11</sub>	R <sup>H</sup> : C <sub>II</sub> H <sub>II</sub> (set) R <sup>H</sup> : C <sub>II</sub> H <sub>II</sub> R <sup>H</sup> : C <sub>II</sub> H <sub>II</sub>	23
ช <b>ี</b> ชี ซื	H)	R <sup>13</sup> : C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> (110) R <sup>13</sup> : OCH <sub>3</sub> R <sup>13</sup> : C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> R <sup>13</sup> : OOO H <sub>25</sub> (110)	R <sup>B</sup> : C <sub>II</sub> H <sub>B</sub> (tet) R <sup>B</sup> : C <sub>II</sub> H <sub>B</sub>	23
ט ט ט	(H)	R <sup>13</sup> : OCH <sub>1</sub> R <sup>13</sup> : C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> R <sup>13</sup> : OOO H <sub>21</sub> (uc)	R <sup>H</sup> : C <sub>11</sub> H <sub>B</sub>	
రా	<b>(E)</b>	R <sup>13</sup> : C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> R <sup>13</sup> : OOO H <sub>25</sub> (ttt)	R <sup>H</sup> : C <sub>11</sub> H <sub>B</sub>	
ບື	-	R <sup>13</sup> : 0.00	1	
	The second secon	H <sub>25</sub> (ttt)		
		C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> (111)		
	ue cights och Hit			
C11H18 (111)	C <sub>1</sub> H <sub>11</sub> 0 C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> (nn) C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> (nn) C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> 0 C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> (nn)	C 11 H 15 (114)		24
(II-51 C, H, (I) C	C, H, (I)	R <sup>II</sup> : (СИ, ) <sub>П</sub> ОСИ,		

[0030]

【表7】

~	ı
~	

<b>Rot</b>	R. 31	88.FI	R <sup>13</sup> -R <sup>16</sup> (阻し、未配人はH)	、未记人は日)	_
11-56	111-56 C 11H37	c <sub>11</sub> H <sub>11</sub>	R <sup>13</sup> ; CH <sub>1</sub>	R <sup>H</sup> : cH <sub>1</sub>	
19-111	Сн.	()- <sup>1</sup> нэ	R33: C16H33 (144)	R <sup>36</sup> : C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (1ee)	
111-68	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	CIGH31	RM: CH,		
11-59	111-59 C11H11	CISHI	R <sup>M</sup> : CH <sub>1</sub>		
11-60	111-80 C, H,	<sup>6</sup> н <sup>7</sup> о	R <sup>H</sup> : C1	R <sup>16</sup> : C1	,
10-111	C <sub>5</sub> H <sub>II</sub> (664)	C, H <sub>11</sub> (sec)	RH:N (CH2 CH1 OH)		
111-62	C <sub>1</sub> H <sub>1</sub> (I)	Н	xn: c, H <sub>II</sub>	R <sup>36</sup> : СИ <sub>3</sub>	
111-03	C, H15 (111)	C, H15 (181)	RM: CH, CO, C, H,	R <sup>18</sup> : CH, CO, C, II,	
11-14	III-II C, HII	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	R <sup>11</sup> : COCH,		
11-11	111-18 C16H33	CIIHII	R <sup>11</sup> : COC <sub>11</sub> H <sub>11</sub>	-	
11-66	111-66 C12H15 (144)	C11H25 (141)	R, co, c, H,	•	
111-81	C <sub>II</sub> H <sub>II</sub>	$c_{11}$	R <sup>11</sup> : oc, H <sub>s</sub>	R <sup>35</sup> : 0C, H,	
=	CH, CO, C, H,	111-61 СН, СО, С, Н, СН, СО, С, Н,	R <sup>31</sup> : C, H, (1)	R <sup>16</sup> : C, H, (t)	

[0031]

【表8】

		11.5		Γ
េខឃ	K.	٧	R ~ K (国し、米配人はH)	
69-11	9н to to но 19-111	'н 'о	R <sup>31</sup> ; C, H, (i) R <sup>36</sup> ; CH,	-
	Cu <sup>H</sup> B	-		27
11-70	r r	CH, CH,	R <sup>13</sup> : NHCOCH <sub>3</sub>	
H-:	111-71 C12 H15	C <sub>11</sub> H <sub>28</sub>	R <sup>35</sup> : C, H, (1) R <sup>31</sup> : C, II, (1)	1
11-72	111-72 Cg H17	C, H <sub>I</sub> I	R33: C, H17 (1) R15; C, H17 (1)	
11-13	111-72 Cy Hs	SH 12.		_
111-11	cu,	сн		<u> </u>
11-76	111-76 C, H,	C, H		
11-78	СН1 СН1	Сн нэ		
11-11	111-11 C11H31	CIIHB	R13: C, H, (i) R11: C, H, (i)	_
1-1	111-78 C18H33		(s)	_
11-19	СН, СИ, СМ	Сн, сн,	R <sup>33</sup> : C <sub>4</sub> H <sub>1</sub> (i) R <sup>33</sup> : C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> (i)	<del></del>
11-80	111-80 C, H,	c, H <sub>p</sub>	R33; Cg H11 (1) R35; Cg H11 (1)	<u> </u>
11-81	111-81 C, H,	г, н <sub>г</sub>		28
28- <u>-</u> -	111-82 C, H,	с, н <sub>т</sub>		
11-83	111-83 CH,	гнэ	R35: C, H, (1) R3: C, H, (0	Γ
				1

[0032]

【表9】

	w	٠
4	-	8

(KAB)	п.81	R 31	R <sup>11</sup> ~R <sup>11</sup> (值し、未紀入は11)	机人以门
18-111	Сн,	Сн,	R13: C6 H 11 (0) H	RH : C, H <sub>II</sub> (I)
111-18	си,	сн	R. 13 (1) H	R16: C, 18,1 (1)
111-86	Сви	C, H,		R 16 : C, II, (1)
111-87	c, H,	сі ні		R16 : C, H11 (t)
111-31	сн, 🖒	(Д- 1но	٠.	R <sup>H</sup> ; C, H <sub>H</sub> (1)
69-111	сн	CH <sub>3</sub>	R. 13: C. H. 17 (1) R	n 16 : C, H, (1)
111-90	c, H <sub>s</sub>	c, H	C, H, (t)	H 36 : C, H, (t)
16-111	111-91 C, H,	с¹ н¹		RI C, H, (0
26-111	of H	<sup>6</sup> н <sup>7</sup> э		RH: C, H, (0)
86-311	CH₁ ←	Сн,	R. C. H. (1) R	R <sup>31</sup> : C <sub>1</sub> u <sub>lf</sub> (t)
16-311	cıış	сн	C12 H15 (1)	R16; C,9 Hgg (1)
111-95	III-95 Cg Hs	с, н <sub>s</sub>		R 16 : C 12 H 55 (1)
11-11	с, н,	c, H,		RB: C19H15 (1)
11-11	с, н,	<sup>6</sup> н <sup>7</sup> о		R36 : C13 H35 (1)
86-11:	ш-н сн <sup>1</sup>	Сн, 🖒	R <sup>31</sup> ; C <sub>11</sub> H <sub>35</sub> (1) R	RH: CHH (1)
			Landing 100 to 1	

[0033]

【表10】

HO CH OH (IIII)										
化合物	RII	R 11	R	R <sup>45</sup>						
1[3- 85	CH,	E	H	·B						
[[]-1#0	CH,	CH,	H	Ħ						
111-101	CH,	t-C, H,	. н	Ħ						
111-192	ι-C, H,	t-C, H,	E	8						
113-102	1-C, H,	H	B	CH,						
111-104	CH,	H	B	t-C, H,						
111-105	H	CН,	С, Н,	CH,						
113-106	t-C, H,	H	CH,	H						
111-107	CH,	H	CH,	С, Н,						
113-188	t-C, H,	H	CH,	С, Н,,						
113-129	CH,	CH	B	С, Н,						
111-110	C12H21	CH,	B	H						
111-111	t-C, H	Ħ	CH,	C, H,						

【0034】本発明において使用することができるヒンダードフェノール構造単位を分子内に有する化合物の代表的なものを以下に示す。 (個-112)

(0-114)

(H-116)

[0035] 【化12】

[0036]

[化13]

(M-120)

[0037]

(H-118)

【化14】

\_\_\_

(E-125)

CH, CH, CUOCH, CH, CH,

(E-128)

CH, CONICIL, CIL, CH

[0038]

(M-123)

(化15]

[0039]

【化16】

ST.

$$(E-137)$$

$$(U)C_{4}E_{9} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow C_{4}E_{9} \times (U) \longrightarrow C_{4}H_{9} \times (U) \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \times (U)$$

$$(E-138) \times (U)C_{4}H_{9} \times (U) \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \times (U)$$

$$(U)H_{3}C_{4} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow CH_{3} \times (U)$$

$$(U)C_{4}H_{9} \times (U)$$

$$(U)C_{4$$

これらの化合物はいずれも容易に合成することができ、 または市販品として入手が可能である。酸化防止剤の含 有量は電荷輸送層全体に対して3~20重量%であるこ とが必要であり、好ましくは5~10重量%の範囲であ る。酸化防止剤の含有量が3重量%よりも低くなると、 感光層のオゾン劣化に対する改善が期待できなくなり、 また、帯電の繰返安定性および環境安定性が劣化し、繰 り返し使用時にトナーの融着などに起因するクリーニン グ不良や、傷の発生が生じるようになる。また、20重 量%よりも多くなると、添加効果が飽和に達する上に、 電気特性の繰り返しおよび環境安定性が劣化する。

【0040】電荷輸送層は、上記の材料を適当な有機溶 剤に溶解し、塗布することによって形成することができ る。電荷輸送層の膜厚は、一般に5~50μmに設定さ れる。

【0041】次に、本発明の電子写真感光体におけるそ の他の居構成にについて詳記する。本発明において、導 電性基体としては、電子写真感光体において公知のもの ならば如何なるものでも使用することができる。導電性 基体には、所望に応じて下引き層が形成されてもよい。 下引き層形成材料としては、ポリビニルブチラール、シ ランカップリング剤、有機ジルコニウム化合物、ポリビ ニルピリジン、ポリビニルピロリドン、フェノール樹

ール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチ ルセルロース、エチレンーアクリル酸エステル共重合 体、カゼイン、ポリアミド、にかわ、ゼラチン等、公知 のものが使用できる。それらは、それぞれ適した溶剤に 溶解して塗布される。下引き層の膜厚は、一般に 0.1 ~2μπに設定される。

【0042】下引き層の上には電荷発生層が形成され る。電荷発生層は、電荷発生材料を必要に応じて結着樹 **脂に分散させて形成される。電荷発生材料としては、例** えば、分光増感されたセレンおよびセレン合金; Cd S、CdSe、CdSSe、ZnOおよびZnS等の分 光増感された無機光導電体、金属または無金属フタロシ アニン顔料、ビスアゾ顔料、トリスアゾ顔料等のアゾ顔 料、スクエアリウム化合物、アズレニウム化合物、ペリ レン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、多環キノ ン顔料、シアニン色素、キサンテン染料、ポリーN-ビ ニルカルパゾールとトリニトロフルオレノン等からなる 電荷移動錯体、ピリリウム塩染料とポリカーボネート塩 脂からなる共晶錯体等があげられる。結着樹脂として は、周知のもの、例えば、ポリカーボネート、ポリスチ レン、ポリエステル、ポリピニルブチラール、メタクリ ル酸エステル重合体または共重合体、酢酸ビニル重合体 または共重合体、セルロースエステルまたはエーテル、 脂、ポリビニルアルコール、ポリーNービニルイミダゾ sp ポリブタジエン、ポリウレタン、エポキシ樹脂等が用い

.られる。電荷発生層の膜厚は、一般に、 O. 1~5 µm の節囲に設定される。

### [0043]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明す る。なお、実施例において、「部」は、「重量部」を意 味する。

#### 実施例1

アルミニウム基板上に、ジルコニウム化合物(商品名: オルガチックス2C540、マツモト製薬社製)10部 およびシラン化合物(商品名:A1110、日本ユニカ 10 た。さらに、これらの電子写真感光体をレーザープリン 一社製) 1部を1ープロパノール40部およびブタノー ル20部からなる混合物に溶解して得られた溶液を浸漬 コーティング法によって塗布し、120℃において10 分間加熱乾燥して、膜厚 O. 5 μ mの下引き層を形成し た。次に、クロロガリウムフタロシアニン結晶1部を、 塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体樹脂(商品名:VMC H、ユニオンカーバイド社製) 1部および酢酸 n ープチ ル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェ ーカーで1時間処理し分散した後、得られた塗布液を上 記下引き層上に浸漬コーティング法によって塗布し、1 20 00℃おいて10分間加熱乾燥して、膜厚約0.15μ mの電荷発生層を形成した。次に、例示番号(18)で 示される繰り返し構造単位よりなるポリカーボネート樹 脂(商品名:ユーピロンZ-300、三菱ガス化学社 製、粘度平均分子量30,000)2部、例示番号II-9の電荷輸送材料1部、例示番号II-11の電荷輸送材 料1部、および例示番号III - 1 1 4 の酸化防止剤 0. 2.1部を、テトラヒドロフラン2.0部に溶解し、得られ た塗布液を電荷発生層が形成されたアルミニウム基坂上 に浸漬コーティング法によって塗布し、120℃のおい so て1時間加熱乾燥して、膜厚20 μmの電荷輸送層を形 成した。使用材料を表11に示す。

【0044】このようにして得られた電子写真用感光体 を、レーザープリンター改造スキャナー (XP-11: 富士ゼロックス社製)を用いて、常温常湿(20℃、4 0%RH)の環境下、グリッド印加電圧-700Vのス

コロトロン帯電器で帯電し(A)、780nmの半導体 レーザーを用いて、1 秒後に 5 エルグ/ c m<sup>2</sup> の光を照 射して露光を行い(B)、さらに、3秒後に50エルグ /cm²の赤色LED光を照射して除電を行う(C)と いうプロセスによって、各部の電位を測定した。また、 5000回繰り返し帯電後の測定も行った。また、低温 低湿 (10℃、15%RH)、高温高湿 (28℃、85 % R H) の各々の環境下でも同様に測定を行い、3環境 間での各電位の変動量を測定し、環境安定性評価を行っ ター (XP-11:富士ゼロックス社製)に装着し、高 温高湿下(28℃、85%RH)で10,000枚の耐 久試験を行い、 面質評価を行った。 その結果を表12に 示す。

#### 【0045】実施例2

電荷輸送層用機脂を例示番号(1)で示される繰り返し 構造単位よりなるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子 量55,000)2部、電荷輸送材料を例示番号II-2 4の化合物1部、例示番号II-25の化合物1部、酸化 防止剤を例示番号III - 4の化合物 0. 13部に代えて 用いた以外は、実施例1と同様にし電子写真感光体を作 製し、評価した。その結果を表12に示す。使用材料を 表11に示す。

## 実施例3および4

実施例1と同様にして、下引き層および電荷発生層を形 成し、その上に表11に示す組成の電荷輸送層を形成し て電子写真感光体を作製し、同様に評価した。その結果 を表12に示す。

## 【0046】比較例1~8

実施例1と同様にして下引き層および電荷発生層を形成 し、その上に、表11に示す組成の電荷輸送層を形成し て、比較のための電子写真感光体を作製し、評価した。 なお、電荷輸送層における塗布用有機溶剤およびその組 成、乾燥条件、膜厚は実施例1と同様であった。評価し た結果を表12に示す。

### 【表11】

化化	扩上刻	
物	超成(部)	l.
14	. 0. 21	
	D. 13	
5	0.4	
02	0.3	
	なし	
	0.91	l

1	电何积迟	2. 数层	電荷輸送材料	酸化	<b>扩止剂</b>
}	好示化合物	粘度平均	何示化合物	例示化合物	超成(部)
L	香号	分子屋	<b>登号</b>	泰号	
実施例1	(18)	30000	II- 9 +II-11	III-114	0.21
実施例2	(1)	55000	II-24 + II-25	III-4	0.13
実施例 3	(31)	70000	II-22 + II-23	III-25	0.4
夹旋例 4	(33)	80000	II-25 + II-27	III-102	6.3
比較例1	(18)	30000	11-24 +11-25	なし	なし
比较例2	(1)	30000	II- 2	III-4	0. 21
比較例 3	452-41-1A	40000	II- 9 +II-11	III-114	0.21
比较例 4	(18)	30000	と	III-4	0.21
比较例 5	(18)	30000	II- 9 + II-11	111-4	C. 082
比较例 6	(18)	20000	II-24 + II-25	II-114	0.21
比較例7	(18)	30000	II- 9	III-114	6. 21
比較們 B	(18)	30000	II-11	III-114	0. 21

[0047]

【表12】

က်

60 60

લં

જાં

(mm)

45		<b>SAR</b>
生なし		トナーの動物などの原因によるクラーバング不位的法
白は・黒点などの国質欠陥の現生な	ノトラスト低下	エどの原因による
白点・黒点なる	## 撤政位下、コントラスト位下	トナーの配替な
*	*	+

	7JK	メリン	語の質		*	#	*	#	+	* +	# · +	*	+	++	* +	<b>‡</b> ,‡
#	和你	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	AVE	3	10	10	10	10	20	30	4.0	90	02	30	02	20
理算安定性	祖田	を表現	ΔVL	3	10	10	10	9	30	20	30	40	20	20	. 02	2.0
	馬位	対象を	₽A V	3	10	10	10	5	2.0	20	20	5.0	1.0	08	10	1.0
00回)		(C) 对	VRP (V)		-30	-40	-30	0 >-	0 9	09-	09-	-70	-40	-40	09-	08-
(回00009) 海科科群		据位(B)	VL (V)		-120	-130	021-	021-	-160	-150	-170	-180	-120	-170	-150	-160
4		(4)	(V) IV		-670	0 1 0 -	0 B 9 <del></del>	099-	-640	-660	-040	-640	-680	-640	-690	-700
(1周)		据位(C)	VEP (V)		-20	-30	-20	-30	-40	-30	-40	-30	-20	-80	-40	09
物類特性 (		和位(0)	VL (3)		-110	-120	-110	-110	-120	-110	-120	-120	-120	-120	-130	-120
		据位 (A)	(V) HV		-670	-080	-670	-680	-670	-670	-680	-860	-670	-670	-660	-680
		z o			块位例1	实他例2	<b>埃斯61</b> 3	海州例4	比较到1	HANGE Z	15406913	北敦664	比较明5	LECON B	LEREN 7	HAKIMB
	解像性に優れ、特にオゾン*															

## [0048]

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、感光層の表面が上記の構成を有するから、(1)表面層の機械的特性、特に耐摩耗性に優れている、(2)電気特性、特に 40繰り返し使用時での残留電位の上昇を抑えることができ、コントラスト電位の変動に優れ、安定性が改善されている、(3)画像ぼけ、画像ぬけがなく、高画質/高

解像性に優れ、特にオゾンや高温高湿での劣化に対して 改善されている、(4)クリーナー、特にブレードクリ ーナーによるクリーニング不良が無く、画像品質低下を 防止できる、(5)電子写真感光体表面層や直接接触帯 電部材表面にトナー融着を起こしにくい、という優れた 効果を奏する。